

PAT-NO: JP359013605A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59013605 A
TITLE: MANUFACTURE OF SUBSTRATE HAVING
THIN METALLIC OXIDE FILM
PUBN-DATE: January 24, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAGAWA, EIJI	
KITANO, HISAO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSHA PRINTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP57122533
APPL-DATE: July 13, 1982

INT-CL (IPC): C01B013/32 , C01G001/02 , C03C017/23 , C04B041/06
, H01B013/00

US-CL-CURRENT: 427/553

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a substrate having a metallic oxide film of high quality by forming a film consisting of a nonvolatile organometallic compound, an unsatd. org. compound (polymer), and a sensitizer on a substrate, reacting the film with O₂ under irradiated light, and thermally decomposing the film.

CONSTITUTION: An org. acid salt or the like of Cd, In, Sn or Sb or a mixture of two or more among Cd, In, Sn and Sb is prepared as an organometallic compound with low volatility. An acrylic monomer, an oligomer or a polymer thereof, or the like is prepared as an unsatd. org. compound or a polymer thereof. Methylene Blue, eosine or the like is prepared as a sensitizer. A film is formed on a substrate such as a glass plate by printing or other method using ink contg. said three components. Light, especially ultraviolet rays is irradiated on the film in the presence of O₂ to allow O₂ to be absorbed in the film and reacted. By heating the film to 300–500°C, oxidative decomposition is caused to obtain a substrate having a metallic oxide film.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-13605

⑬ Int. Cl.³
C 01 B 13/32
C 01 G 1/02
C 03 C 17/23
C 04 B 41/06
H 01 B 13/00

識別記号

庁内整理番号
7918-4G
6977-4G
8017-4G
8216-4G
7037-5E

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法

⑯ 特 願 昭57-122533

⑰ 出 願 昭57(1982)7月13日

⑱ 発 明 者 中川英司
京都市西京区大枝南福西町1丁

目1番地

⑲ 発 明 者 北野尚男
大阪府阿倍野区播磨町3丁目1
-6-205

⑳ 出 願 人 日本写真印刷株式会社
京都市中京区壬生花井町3番地

明 細 書

1. 発明の名称

金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

揮発性の少ない有機金属化合物と不飽和結合を含む有機化合物もしくは該有機化合物の重合体及び増感剤を含むインキよりなる薄膜を基板上に形成させ、光の照射下で酸素を反応させたのち、加熱分解することを特徴とする金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なる金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法に関するものであり、更に詳しくは基板との密着状態が良好で、性質のすぐれた金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法に関するものであり、電気製品、電子製品、美術用品、ディスプレイ

プレイ用品等として良好な透明な導電性皮膜あるいは良好な光選択吸収皮膜を有する各種の基板を提供せんとするものである。

透明な金属酸化物皮膜をガラス板等に形成する方法としては例えば特開昭55-25041号公報、同55-105223号公報及び同58-8916号公報等に開示された方法がある。これらはいずれも特殊な印刷方法を適用して電導膜を形成する方法であるが、これらの方法によれば、高温で長時間焼成しなければならないこと及びその操作方法による製品のばらつきが大きく必ずしも密着良好な導電膜が得られるとは限らないという欠点が認められた。しかもこの方法はスズ並びにインジウム化合物以外は極めて適用し難いことも認められた。ここにおいて本発明者らは、各種金属酸化物皮膜を有する各種の基板の製造方法について種々研究考察した結果、本発明を完成するに至ったものである。即ち本発明者らは、揮発性の少ない有機金属化合物と不飽和結合を含む有機化合物もしくは

該有機化合物の重合体及び増感剤よりなる薄膜を基板上に形成させ光の照射下で酸素を反応させたのち、加熱分解するときには品質の良好な金属酸化物皮膜を有する基板を容易に製造し得ることを見出したのである。

以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明において、揮発性の少ない有機金属化合物とは、周期律表において元素番号が48~61の金属即ちカドミウム、インジウム、スズ、もしくはアンチモンの単独又は二種以上の混合物の有機酸塩、アルコキシ化合物或いは有機キレート化合物又はこれらの混合物のうち蒸発性及び昇華性の小さい材料である。尤も部分的には炭化水素基が金属原子に直接結合してもよい。また不飽和結合を含む有機化合物もしくは、この重合体とは不飽和結合を含む高分子原料ならびにそのオリゴマー、ポリマー、コポリマーであって、例えば各種アクリル系モノマー、ビニル系モノマー、アリル系モノマーならびに、これらのオリゴマー、ポリマー、コ

ポリマー、さらには不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、熱硬化性アクリル系樹脂、ポリアルカジエン（例えばポリブタジエン、ポリイソプレン）、未加硫のゴム等のほか乾性油とか上記した有機金属化合物の有機基に不飽和結合を有する物質でありとくに後者の場合は、有機金属化合物と不飽和結合を含む有機化合物とが一つのものとなった例である。又、増感剤とは光特に紫外線を吸収して吸収したエネルギーを基底状態の酸素に移動させて、活性のある励起状態の酸素（所謂、一重項酸素で225kcalも酸素よりエネルギーが高い）にする働きをする色素であって、例えば増感剤はメチレンブルー、エオシン、ローズベンガル、リボフラビン、クロロフィル等の色素である。

以上のような有機金属化合物、不飽和結合を含む有機化合物及び増感剤を含むインキを用いて印刷法その他の方法によりガラス板等の基板上にまず薄膜を形成する。このインキとは有機金属化合物中に不飽和結合を含む場合はそれ自身で用いる

場合のほかバインダーとして、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート等の樹脂を用いて混練したものでもよいが、有機金属化合物に不飽和結合を含まない場合には不飽和結合を含む樹脂等をバインダーとして混練、調合して作られる。尚、該樹脂には通常の熱可塑性樹脂のほか、特に精密なパターンの薄膜を得ようとする場合は熱硬化性樹脂を単独であるいは熱可塑性樹脂と混合して適用するのが好ましい。前記インキを用いてガラス板上に薄膜を形成する方法としては、直接印刷法、転写印刷法、塗布法、浸漬法等がある。その後必要ならば該薄膜を乾燥、硬化せしめてから次の工程に移してもよい。尚、この硬化は熱硬化、ラジカル触媒硬化、光硬化等のいずれでもよいが、光硬化の場合には一重項酸素による酸化をも同時に進行させることができる。

増感剤を含むインキ薄膜あるいはその乾燥膜に光、特に紫外線照射を酸素（多くの場合は空気）の存在下で行なう時には、上記したごとく活性酸

素が生成するが、その一重項酸素の挙動についてはいくつかの反応型があり、また共存する他の触媒物質の存在によっても影響される。代表的な例として不飽和結合の一つであるアリル基についての反応を見るならば、アリル基の1、2の二重結合が2、3へ転移し、3位の炭素原子が1位へ転移すると共に1位の炭素原子が酸素を吸収し、ヒドロペルオキシミドを形成するエン反応型の付加反応がおこり易く、この結果は基底状態の酸素による自動酸化とは反応生成物が大いに異なることによって区別されるのである。尚、この他には各種の有機化合物の種類とその構造により二、三の違った反応生成物をうる一重項酸素による添加反応が知られているが、いずれにせよ、酸素は速やかに有機化合物に吸収される結果になる。上記のような増感剤の存在下における酸化は基板上に設けられた薄膜が薄いほど、また雰囲気中の酸素濃度が高いほど容易であり、この薄膜は溶剤の存在あるいは非存在上にかかわらず一般に多量の酸素をよ

く吸収することが認められた。しかも上記のような反応を通じて酸素を吸収した薄膜はその後300～500℃に加熱することによって酸化分解を容易にすることが見出された。金属成分、不飽和結合、増感剤を含む薄膜の光存在下における酸化とその酸化生成物の構造ならびにその爾後分解機構を学理的に闡明ならしめる域には現在達していないのであるが、上記した本発明にかかる新方法によって簡単な操作により優れた金属酸化物薄膜が得られることが見いだされたのである。

上記の300～500℃の加熱分解に際しては空気酸素又はオゾン等の流通させたりして酸化雰囲気を形成することは有機物の分解を大いに助けるものである。

以上のようにして得られた金属酸化物薄膜を有する基板は、薄膜と基板との密着が強く、優れた透明性を有するものである。又、その加熱分解時間も他の方法によるものに比べて短く、炭素分の減少具合も大変良好であり、美しい金属酸

化物薄膜を有する基板が得られるのである。本発明に用いられる基板の材質としては、ガラス、石英ガラス、サファイア、スピネル、ルチル、ジルコニア、ハフニア、ガーネット、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、雲母、アスベスト、各種セラミックス等耐熱性の良いものが用いられる。経済的にはガラス、石英ガラス、雲母等の基板が有利である。本発明者らは上記した本発明の方法に関して多数の実験を行ない、本発明の優秀性を確認したのであるが、更に本発明の技術的内容を説明するため、以下代表的な例を実施例として示すことにする。本発明の方法は単に以下に示された実施例のみに限定して解釈されるべきではなく、任意にこの実施態様を適宜して実施し得ることは当然である。

実施例 1

トリブチル錫メタクリレート共重合体(錫含有量9.9wt%)20部に対してエオシン1部を混合し、トルエン/イソプロピルアルコール=1/1なる溶

剤で2倍に希釈したインキを作成した。このインキの粘度は約200cpsで朱色を呈するこのインキをガラス基板上にスピナーを用いて塗布した。2000rpmで20秒間回転させ膜厚は約1μmであった。

次に、塗膜ののった基板をUV照射装置(80W/cm²灯)で20cmの距離から1時間照射した。表面温度は200℃に達した。とり出したガラス基板の1部には、既に導電性を有する薄膜が出ていた。電気抵抗を測定すると800～1000kΩ/cmであった。しかしながら透明性には劣っていた。

次にこの基板を350℃で30分間加熱したところ透明な薄膜が形成されていた。電気抵抗値は全体として5MΩ/cm程度あった。これを、オゾン発生装置に30分放置したところ電気抵抗は55～100kΩになった。

実施例 2

インジウムアセチルアセトネート(インジウム含有量30.8wt%)10部とポリメチルメタクリレ

ート10部、及びマレイン酸ジアリル1部、及びメチレンブルー0.5部を混合しアセトンにて粘度を100cpsに希釈し、これをインキとする、このインキを用いて深度3.5mm、開口部平均径60μm、開口部面積が10%、1cm当たりの凹部容積約0.2mm³なる小孔部を全面に有するグラビア版を凹版として用いてその小孔部にインキを充填し、表面を鋼製のドクター刃で余分のインキをかき取った後、表面平滑なる凸部を有するエチレンプロピレンゴム製の版網を圧接し、凸部を被印刷物であるガラス板表面に圧接し、凸部パターン通りのインキ塗膜を印刷した。

この印刷されたガラス板を、殺菌ランプ(東芝GL15・2537nm)が配備されている1m立方の箱の中に1時間放置させた。続いて上記基板を400℃で30分間加熱し、再び殺菌灯ランプ内に30分間放置した後とり出して検査した結果、光の透過率85.1%のパターン化された酸化インジウム皮膜が形成されており、その皮膜の電気抵抗値を測定し

たところ56ksl-cmであった。

実施例 3.

プロピオン酸カドミウム100部、アンチモンアセチルアセトネート100部を不飽和ポリエステルステレン溶液100部、過酸化ベンゾイル0.5部、クロロフィル5部からなるインキを用いて石英ガラス基板に対して実施例2と同様の操作を行なった。パターン化された光干渉による虹彩のある石英ガラスが得られた。

実施例 4.

オクタン酸スズ10部、ソルビン酸インジウム3部、シアリルイソフタレートオリゴマー10部、リポフラビン1部をトルエンに溶解しインキを作成し、実施例1と同様な処理を厚さ0.5mmのサファイア基板に行なった。その結果、わずかに虹彩があって、導電性は良好な基板が得られた。用途としては、時計のカバーガラスとして考えられ、強度並びに外観がすぐれているものであった。

特許出願人

昭和57年8月10日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第122533号

2. 発明の名称

金属酸化物薄膜を有する基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒604 京都市中京区生田井町3番地

ニホンヤシインサツ
日本写真印刷株式会社 Tel. 075-811-8111

代表者 鈴木 正三

4. 補正の対象

1) 願書の発明の名称の欄

2) 明細書の発明の名称の欄

3) 明細書の特許請求の範囲の欄

4) 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

1) 別紙のとおり

2) 明細書第1頁第3行目、発明の名称の欄に「薄膜」とあるのを「皮膜」に補正します。

3) 別紙のとおり

4) 明細書第1頁第12行目、同頁第15行目、第3頁第1行目、第4頁第18行目、第5頁第7行目、同頁第10行目、同頁第12行目、同頁第17行目、第6頁第17行目、同頁第18行目、第7頁第2行目、同頁第5行目、同頁第9行目、同頁第15行目、同頁第16行目及び第8頁第1行目にそれぞれ「薄膜」とあるのをそれぞれ「皮膜」に補正します。

明細書第4頁第18行目に「……薄膜を形成する。」とあるのに続いて以下の文を挿入します。即ち、「特に薄い皮膜を形成しようとする場合は、既に本出願人が出願したような皮膜印刷方法(昭和57年特許願第84510号、同第86740号、同第86741号及び同第74172号参照)を適用すれば均一な厚さの薄膜を容易に形成することがで

きる。」

以上

特許請求の範囲

揮発性の少ない有機金属化合物と不飽和結合を含む有機化合物もしくは該有機化合物の重合体及び増感剤を含むインキよりなる皮膜を基板上に形成させ、光の照射下で酸素を反応させたのち、加熱分解することを特徴とする金属酸化物皮膜を有する基板の製造方法。